



Monolithic ceramic capacitor with nickel internal electrodes

Patent number: DE19622690
Publication date: 1996-12-12
Inventor: NISHIYAMA TOSHIKI (JP); HAMAJI YUKIO (JP)
Applicant: MURATA MANUFACTURING CO (JP)
Classification:
- **international:** H01G4/12
- **european:** H01G4/12B2B
Application number: DE19961022690 19960605
Priority number(s): JP19950139555 19950606

Also published as:

 US5879812 (A1)
 GB2303488 (A)

Abstract of DE19622690

A novel monolithic ceramic capacitor has dielectric layers of a ceramic material, which comprises strontium titanate as main component and bismuth oxide or an oxide of a bismuth cpd. as ancillary component and which contains a redn. inhibitor, and base metal internal electrodes of nickel or nickel alloy. Pref. the redn. inhibitor has the formula: $a\text{MO} \cdot b\text{MnO}_2 \cdot c\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (100 - a - b - c)\text{SiO}_2$; M is one or more of Mg, Sr, Ca and Ba; and a, b and c are respectively 10 - 60 (pref. 35 - 55), 5 - 20 (pref. 10 - 15) and 20 - 35 (pref. 25 - 30) mol %. Also claimed is a method of producing a monolithic ceramic capacitor by: (a) producing a green dielectric ceramic sheet; (b) laminating an electrode material onto the green sheet; (c) forming a laminate of such sheets, with the electrode material of adjacent sheets not being in mutual contact; (d) heating the laminate at about 10 - 17 deg C / min. to the firing temp.; and, after firing, (e) cooling pref. at ~ 10 deg C / min..

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 22 690 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
H 01 G 4/12

⑳ Aktenzeichen: 196 22 690.2
㉔ Anmeldetag: 5. 6. 96
㉕ Offenlegungstag: 12. 12. 96

DE 196 22 690 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
06.06.95 JP 7-139555

⑦1 Anmelder:
Murata Manufacturing Co., Ltd., Nagaokakyo, JP

⑦4 Vertreter:
Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München

⑦2 Erfinder:
Nishiyama, Toshiki, Nakaokakyo, JP; Hamaji, Yukio,
Nakaokakyo, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Monolithischer Keramikkondensator und Verfahren zur Herstellung desselben

⑤7 Beschrieben ist ein monolithischer Keramikkondensator, der aus einer Vielzahl von dielektrischen keramischen Schichten, hergestellt aus einem Strontiumtitanat und Wis-muthoxid oder dergleichen bestehenden Keramikmaterial, vielen aus einem Grundmetallmaterial, umfassend Nickel oder eine Nickellegierung, hergestellten Innenelektroden, welche über die dielektrische keramische Schicht zur Erzeugung der elektrostatischen Kapazität des Kondensators laminiert sind, und in elektrischer Verbindung mit den Innenelektroden stehende Außenelektroden besteht. Jede dielektrische keramische Schicht in dem Kondensator enthält einen Reduktionsinhibitor, z. B. $a \text{ MO} + b \text{ MnO}_2 + c \text{ B}_2\text{O}_3 + (100-a-b-c) \text{ SiO}_2$ (worin M mindestens eines von Mg, Sr, Ca und Ba ist und a, b und c jeweils in Mol-% $10 \leq a \leq 60$, $5 \leq b \leq 20$ und $20 \leq c \leq 35$ genügen). Bei der Herstellung des Kondensators kann das Laminat der dielektrischen keramischen Schichten in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre gebrannt werden, ohne daß es reduziert wird.

BEST AVAILABLE COPY

DE 196 22 690 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 96 602 050/580

8/24

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen monolithischen Keramikkondensator und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung einen monolithischen Keramikkondensator mit dielektrischen keramischen Schichten, wobei jede aus einem Keramikmaterial, umfassend Strontiumtitanat als Hauptkomponente und Wismuthoxid oder ein Oxid einer Wismuthverbindung als eine zusätzliche Komponente und enthaltend einen Reduktionsinhibitor, hergestellt ist, und sie betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung desselben.

Beschreibung des Stands der Technik

Ein monolithischer Keramikkondensator besteht im allgemeinen aus einer Vielzahl von dielektrischen keramischen Schichten, wobei die Innenelektroden sandwichartig zwischen den angrenzenden keramischen Schichten liegen, und wobei die Außenelektroden an der äußeren Oberfläche des Laminats angebracht sind und mit jeder Innenelektrode verbunden sind.

Ein solcher monolithischer Keramikkondensator kann mittels des folgenden Verfahren hergestellt werden. Ein dielektrisches Pulver wird mit einem organischen Bindemittel vermischt; die resultierende Mischung wird zu einer Aufschlämmung bereitet; die Aufschlämmung wird zu Grünfolien bzw. Rohfolien mittels eines Rakelmesser-Verfahrens geformt; jede der Folien wird mit einer Metallpulver enthaltenden Paste mittels eines Siebdruckverfahrens oder dergleichen bedruckt; eine Vielzahl von Grünfolien, wobei jede mit der Paste bedruckt ist, wird laminiert; das resultierende Laminat wird einem Druck unterzogen, um eine enge Verbindung zwischen den Grünfolien zu bewirken; das Laminat wird dann in Luft bei etwa 1300 bis 1400°C gebrannt; ein Außenelektrodenmaterial wird auf die Oberflächen des gesinterten Körpers, welcher exponierte Innenelektroden aufweist, aufgetragen; und das Material wird gebacken.

Dielektrische keramische Schichten, die im wesentlichen aus Strontiumtitanat bestehen und eine Wismuthverbindung enthalten, vermitteln dem monolithischen Keramikkondensator eine relativ hohe dielektrische Konstante mit geringer Spannungsabhängigkeit und einem geringen dielektrischen Verlust und somit einen hohen Widerstand gegenüber hoher Spannung.

Ein Material der Innenelektroden, welches ein Edelmetall, wie Platin, Gold, Palladium oder deren Legierungen umfaßt, ist insofern vorteilhaft, als daß (1) das Innenelektrodenmaterial nicht mit der dielektrischen Keramik während des Brennens reagiert, da das Edelmetall einen Schmelzpunkt besitzt, der über der Temperatur liegt, bei welcher die dielektrische Keramik gebrannt wird, und als daß (2) das Innenelektrodenmaterial nicht oxidiert wird, selbst wenn es in Luft gebrannt wird. Allerdings ist ein Elektrodenmaterial, welches ein solches Edelmetall beinhaltet, teuer. Zum Beispiel können die Kosten des Elektrodenmaterials häufig 30 bis 70% der gesamten Materialkosten des Keramikkondensators ausmachen.

Außerdem verschlechtert ein Innenelektrodenmaterial, das eine Silber-Palladium-Legierung beinhaltet, häufig die Charakteristika des Kondensators. Zum Beispiel verringert sich die dielektrische Konstante des Kondensators häufig und wird instabil aufgrund der Silber-Migration.

Um diese Probleme zu lösen, könnten Grundmetalle bzw. Nicht-Edelmetalle, wie Nickel, Kupfer, Eisen, Kobalt, Wolfram, Molybdän etc., als Innenelektrodenmaterial verwendet werden. Allerdings muß das ein solches Grundmetall beinhaltende Material in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre gebrannt werden, um die Oxidation des Materials während des Brennens zu verhindern. Wenn unter solchen Bedingungen gebrannt wird, wird die Wismuthverbindung in den dielektrischen keramischen Schichten reduziert, und als ein Ergebnis wird die dielektrische Keramik halbleitend. Demzufolge könnte ein Keramikkondensator nicht hergestellt werden.

Kupfer kann bei etwa 1000°C in einer neutralen Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-7} MPa gebrannt werden, jedoch wird es bei relativ niedrigen Temperaturen leicht oxidiert. Ein Kupfer umfassendes Innenelektrodenmaterial läßt Kupfer ebenfalls in die dielektrischen keramischen Schichten während des Brennens bei einem Sauerstoffpartialdruck diffundieren, welcher höher liegt als der äquilibrierte Sauerstoffpartialdruck von Cu/CuO, was häufig die Charakteristika des hergestellten Kondensators verschlechtert. Demzufolge macht ein Kupfer umfassendes Innenelektrodenmaterial die strikte Regulierung des Sauerstoffpartialdruckes in der Brennatmosphäre erforderlich, was allerdings zu einer Steigerung der Herstellungskosten führt.

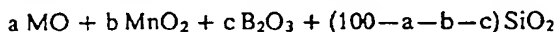
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung stellt einen monolithischen Keramikkondensator bereit, welcher ein dielektrisches Keramikmaterial, bestehend aus Strontiumtitanat als Hauptkomponente und Wismuthoxid oder ein Oxid einer Wismuthverbindung als eine zusätzliche Komponente, und ein Innenelektrodenmaterial aus einem Grundmaterial umfaßt, und welcher deshalb eine große dielektrische Konstante mit geringer Spannungsabhängigkeit und einen geringen dielektrischen Verlust und einen hohen Widerstand gegenüber hoher Spannung aufweist.

Insbesondere wird als erster Aspekt der vorliegenden Erfindung ein monolithischer Keramikkondensator bereitgestellt, welcher aus dielektrischen keramischen Schichten, hergestellt aus einem Keramikmaterial, das Strontiumtitanat als Hauptkomponente und Wismuthoxid oder ein Oxid einer Wismuthverbindung als zusätzliche Komponente umfaßt und einen Reduktionsinhibitor enthält, und aus einem Grundmetallmaterial, enthaltend

Nickel oder eine Nickellegierung, hergestellten Innenelektroden besteht.

Als eine bevorzugte Ausführungsform des ersten Aspektes der Erfindung wird der Reduktionsinhibitor in dem Keramikmaterial durch die allgemeine Formel:



repräsentiert, worin M mindestens eines von Mg, Sr, Ca und Ba ist und a, b und c $10 \leq a \leq 60$, $5 \leq b \leq 20$ und $20 \leq c \leq 35$ in Molprozent genügen.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform macht der Reduktionsinhibitor etwa 4 bis 25 Gew.-% aus, bezogen auf das diesen enthaltende Keramikmaterial.

Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls als zweiten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators bereit, welches die Schritte der Herstellung von dielektrischen keramischen Grünfolien und das Laminieren eines Elektrodenmaterials auf jede Grünfolie, um ein Laminat zu bilden, das die keramischen Grünfolien mit jeweils dem Elektrodenmaterial umfaßt, gefolgt von Erhitzen des resultierenden Laminats mit einer Rate, um eine Steigerung der Temperatur des Laminats von etwa 10 bis 17°C/min zu erreichen, das Brennen desselben bei einer vorbestimmten Temperatur und das anschließende Kühlen umfaßt.

Als eine bevorzugte Ausführungsform des zweiten Aspektes der Erfindung wird das Laminat bei einer Rate von etwa 10°C/min oder mehr im letzten Kühlschritt gekühlt.

Als weitere bevorzugte Ausführungsform beinhalten die hergestellten keramischen Grünfolien Strontiumtitanat als Hauptkomponente und Wismuthoxid oder ein Oxid einer Wismuthverbindung als Nebenkompone

nte und enthalten ein Reduktionsinhibitor als einen Zusatzstoff.

Als noch eine andere bevorzugte Ausführungsform umfaßt das Elektrodenmaterial, welches in der Weise laminiert ist, daß es sich auf jeder keramischen Grünfolie befindet, ein Nickel oder eine Nickellegierung enthaltendes Grundmetallmaterial.

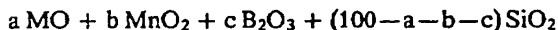
Als weitere bevorzugte Ausführungsform wird der Reduktionsinhibitor in jeder keramischen Grünfolie durch die allgemeine Formel:



repräsentiert, worin M mindestens eines von Mg, Sr, Ca und Ba ist und a, b und c $10 \leq a \leq 60$, $5 \leq b \leq 20$ und $20 \leq c \leq 35$ in Molprozent genügen.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Der bevorzugte Reduktionsinhibitor weist folgende allgemeine Formel auf:



worin M mindestens eines von Mg, Sr, Ca und Ba ist; und a, b und c bedeuten jeweils Mol-%. Er enthält einen Reduktionsinhibitor MO. Wenn MO weniger als etwa 10 Mol-% des Reduktionsinhibitors ausmacht, ist der Isolationswiderstand des Keramik Kondensators verringert und der dielektrische Verlust desselben erhöht. Wenn er mehr als etwa 60 Mol-% ausmacht, ist der Isolationswiderstand des Keramik Kondensators ebenfalls verringert. Mithin genügt die Mol-%-Angabe (a) für MO im Reduktionsinhibitor vorzugsweise $10 \leq a \leq 60$ und am meisten bevorzugt $35 \leq a \leq 55$.

Auch wirkt MnO_2 als ein Reduktionsinhibitor. Wenn b niedriger als etwa 5 Mol-% ist, wird die dielektrische Keramik halbleitend. Wenn es über etwa 20 Mol-% liegt, ist der Isolationswiderstand des Keramik Kondensators gesenkt. Deshalb ist es wünschenswert daß $5 \leq a \leq 20$ und am meisten bevorzugt $10 \leq b \leq 15$ gilt.

B_2O_3 wirkt als Glasbildner. Wenn c unterhalb etwa 20 Mol-% liegt, können die Grünfolien nicht in ausreichender Weise gesintert werden. Als Folge steigt der dielektrische Verlust des Keramik Kondensators und verringert sich der Isolationswiderstand desselben. Wenn c mehr als etwa 35 Mol-% beträgt, ist die dielektrische Konstante des Keramik Kondensators verringert. Deshalb ist es wünschenswert, daß $20 \leq c \leq 35$ und am meisten bevorzugt $25 \leq c \leq 30$ gilt.

SiO_2 fungiert als ein Glasbildner. Wenn a, b und c außerhalb der Bereiche $10 \leq a \leq 60$, $5 \leq b \leq 20$ und $20 \leq c \leq 35$ liegen, ist der Isolationswiderstand des Keramik Kondensators verringert, der dielektrische Verlust desselben erhöht und die dielektrische Konstante desselben vermindert.

Wenn die Menge des dem dielektrischen Keramikmaterial hinzugesetzten Reduktionsinhibitors unter etwa 4 Gew.-% liegt, ist es schwierig, die Reduktion des dielektrischen Materials zu verhindern. Wenn sie allerdings über etwa 25 Gew.-% liegt, ist die dielektrische Konstante des Keramik Kondensators merklich verringert. Deshalb ist es vorzuziehen, daß der monolithische Keramik Kondensator der vorliegenden Erfindung etwa 4 bis 25 Gew.-% des Reduktionsinhibitors in bezug auf das dielektrische Keramikmaterial und stärker bevorzugt etwa 8 bis 20% enthält.

Die Brenntemperatur der Keramik hat einen herkömmlichen Wert. Wenn allerdings beim Verfahren der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der dielektrischen Keramik die Heizrate bis zur Brenntemperatur geringer als etwa 10°C/min ist, wird die dielektrische Keramik halbleitend. Wenn sie allerdings über etwa 17°C/min liegt, kann die Grünfolie nicht in ausreichender Weise gesintert werden. Wenn die Heizrate unter etwa 10°C/min liegt, und die Kühlrate zum Kühlen des gesinterten Körpers unter etwa 10°C/min liegt, wird die dielektrische Keramik ebenfalls halbleitend. Deshalb ist es beim Verfahren der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der dielektrischen Keramik bevorzugt, daß die Heizrate zum Erhitzen des Laminats zwischen etwa

10 und 17°C/min liegt und daß die Kühlrate zum Kühlen des gesinterten Körpers etwa 10°C/min oder mehr beträgt.

Da ein dielektrisches Keramikmaterial, welches einen Reduktionsinhibitor enthält, zur Herstellung des monolithischen Keramik Kondensators der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird die Wismuthverbindung in dem dielektrischen Keramikmaterial nicht reduziert, selbst wenn das Material in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre gebrannt wird. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es deshalb möglich, einen monolithischen Keramik Kondensator mit einer hohen dielektrischen Konstante mit geringer Spannungsabhängigkeit und einem niedrigen dielektrischen Verlust zu erhalten.

Da darüber hinaus der monolithische Keramik Kondensator der vorliegenden Erfindung durch Brennen in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre hergestellt werden kann, kann ein Nickel oder eine Nickellegierung umfassendes Innenelektrodenmaterial verwendet werden, welches nicht oxidiert wird. Das Nickel migriert nicht, so wie es Silber tut, wenn es zur Herstellung von Innenelektroden verwendet wird.

Demgemäß kann die vorliegende Erfindung monolithische Keramik Kondensatoren mit ausgezeichneten Charakteristika zu niedrigen Kosten bereitstellen.

Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators liegt die Heizrate zum Erhitzen des keramischen Laminats zwischen etwa 10 und 17°C/min und die Kühlrate zum Kühlen des gesinterten Keramik Körpers bei etwa 10°C/min oder mehr. Somit kann das Verfahren monolithische Keramik Kondensatoren mit ausgezeichneten Charakteristika erzeugen, wobei verhindert wird, daß die Innenelektroden oxidiert werden, und verhindert wird, daß die dielektrischen keramischen Schichten halbleitend werden.

Darüber hinaus wird, selbst wenn Nickel oder eine Nickellegierung als das Innenelektrodenmaterial bei dem Verfahren verwendet wird, das Nickel nicht oxidiert, wenn unter einem Sauerstoffpartialdruck gebrannt wird, der höher als der äquilibrierte Sauerstoffpartialdruck von Ni/NiO liegt.

Beispiele der vorliegenden Erfindung werden untenstehend erwähnt, welche allerdings nicht den Umfang der Erfindung beschränken sollen.

Beispiel 1

Die dielektrischen Ausgangs- bzw. Rohmaterialien SrCO_3 , Pb_3O_4 , CaCO_3 , Bi_2O_3 , SnO_2 und TiO_2 wurden hergestellt und gewogen, um eine dielektrische Substanz zu erhalten, welche folgende Zusammensetzung hatte: 36,9 SrTiO_3 + 26,4 PbTiO_3 + 19,5 CaTiO_3 + 4,3 Bi_2O_3 + 1,8 SnO_2 + 11,1 TiO_2 , und diese wurde in einer Kugelmühle 16 Stunden lang gemahlen. Die resultierende Mischung wurde mittels Verdampfung zu einem Pulver getrocknet, und das Pulver wurde in einer Aluminiumoxidbox bei 900 bis 950°C 2 Stunden lang kalziniert. Der kalzinierte Körper wurde zu einem Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1 µm gemahlen. Dadurch wurde ein kalziniertes dielektrisches Pulver erhalten.

Als nächstes wurden die Ausgangsmaterialien für den Reduktionsinhibitor, MgO , BaO , SrO , CaO , MnO_2 , B_2O_3 und SiO_2 , hergestellt und gewogen, wodurch eine Mischung der allgemeinen Formel $a \text{ MO} + b \text{ MnO}_2 + c \text{ B}_2\text{O}_3 + (100 - a - b - c) \text{ SiO}_2$ (worin M mindestens ein aus Mg, Sr, Ca und Ba gewähltes Metall ist und a, b und c Molprocente bedeuten und innerhalb folgender Bereiche liegen: $10 \leq a \leq 60$, $5 \leq b \leq 20$ und $20 \leq c \leq 35$), wie in der untenstehenden Tabelle 1 aufgeführt, erhalten wird. Die resultierende Mischung wurde in einer Kugelmühle naßgemahlen und dann mittels Verdampfung getrocknet. Diese wurde dann erhitzt und in einem Aluminiumoxid-Schmelztiegel bei 1300°C geschmolzen. Die resultierende Schmelze wurde schnell abgekühlt, um zu erreichen, daß die Schmelze vitrifiziert, und dann wurde sie zu einem Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1 µm gemahlen.

Das wie obenstehend erhaltene kalzinierte dielektrische Pulver und der Reduktionsinhibitor wurden in den in Tabelle 1 gezeigten Verhältnissen vermischt, und ein Polyvinylbutyral-Bindemittel, Ethanol und Toluol wurden hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde in einer Kugelmühle 16 Stunden lang zur Bildung einer Aufschlämmung naßgemahlen. Die resultierende Aufschlämmung wurde zu einer Folie mittels des Rakelmesserverfahrens geformt, getrocknet und dann zu einer vorbestimmten Größe geschnitten. Derart wurde eine keramische Grünfolie erhalten. Eine Nickelpaste wurde auf eine Hauptfläche der derart erhaltenen keramischen Grünfolie mittels des Siebdruckverfahrens aufgetragen. Eine Vielzahl von den derart bedruckten keramischen Grünfolien wurden unter Druck laminiert, um ein Laminat zu erhalten.

Das resultierende Laminat wurde in Luft bei 300°C erhitzt, um das Bindemittel daraus zu entfernen, und dann in einer Mischgasatmosphäre aus N_2 , H_2 und H_2O mit einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-10} bis 10^{-6} MPa bei 850 bis 1050°C 2 Stunden lang gebrannt, um einen gesinterten Körper zu erhalten. Während des Brennens wurde das Laminat bis zur höchsten Temperatur mit einer Rate von 10 bis 17°C/min erhitzt. Nach diesem Brennen wurde der gesinterte Körper mit einer Rate von 10°C/min oder mehr gekühlt.

Eine Silberpaste wurde auf beide Kanten des gesinterten Körpers aufgetragen und darauf zur Bildung externer Elektroden, die elektrisch mit den Innenelektroden verbunden waren, gebacken. Derart wurde ein monolithischer Keramik Kondensator erhalten. Dieser besaß eine Dicke von 30 µm.

Die dielektrische Konstante ϵ bei Raumtemperatur, der dielektrische Verlust $\tan \delta$ bei Raumtemperatur, der Temperaturkoeffizient der Kapazität TCC und die Gleichstrom-Verzerrungs-Charakteristik des derart erhaltenen monolithischen Keramik Kondensators wurden bestimmt. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt, in der die mit * markierten Proben außerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung liegen und die anderen Proben innerhalb des Umfangs derselben liegen.

Die dielektrische Konstante ϵ und der dielektrische Verlust $\tan \delta$ wurden bei einer Temperatur von 25°C, einer Frequenz von 1 kHz und einer Wechselspannung von 1 V bestimmt. Der Temperaturkoeffizient der Kapazität TCC zeigt die Temperaturabhängigkeitscharakteristik des Kondensators, wie durch den JIS-Standard

DE 196 22 690 A1

festgelegt. Die Gleichstrom-Verzerrungs-Charakteristik gibt die Variation in der elektrostatischen Kapazität des monolithischen Keramikcondensators an, an den eine Gleichstromspannung von 2 kV/mm angelegt wurde.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

| Probe Nr. | Titanat plus Bi Gew.-% | Reduk- tions- inhibitor Gew.-% | Zusammensetzung des Reduktionsinhibitors (Mol%) | | | | | | | | Brenn- tempera- tur °C | Elektrische Charakteristika | | | | |
|--------------|------------------------------|---|---|-----|-----|-----|----|----|---------------|--------------------------------------|---------------------------------|---|---|---------|-----|--|
| | | | a | | | | b | c | 100- a-b-c | Dielek- trische Konstante ε | | Dielek- trischer Verlust tan δ | Iso- lations- wider- stand Ω · cm | DC % | TCC | |
| | | | MgO | BaO | SrO | CaO | | | | | | | | | | |
| 1 | 96 | 4 | 5 | 15 | 15 | 10 | 10 | 25 | 20 | 1000 | 2000 | 0,4 | ≥ 10 ¹⁰ | +4 | C | |
| 2 | 96 | 4 | 5 | 40 | 0 | 0 | 0 | 25 | 20 | 1050 | 2100 | 0,5 | ≥ 10 ¹⁰ | +3 | C | |
| 3 | 96 | 4 | 5 | 10 | 15 | 15 | 20 | 25 | 20 | 1000 | 1950 | 0,3 | ≥ 10 ¹⁰ | +5 | C | |
| 4 | 96 | 4 | 5 | 15 | 15 | 15 | 20 | 20 | 10 | 1050 | 2150 | 0,5 | ≥ 10 ¹⁰ | +2 | C | |
| 5 | 96 | 4 | 5 | 15 | 15 | 15 | 20 | 30 | 0 | 950 | 1900 | 0,3 | ≥ 10 ¹⁰ | +2 | B | |
| 6 | 92 | 8 | 0 | 15 | 10 | 10 | 10 | 30 | 20 | 950 | 1750 | 0,2 | ≥ 10 ¹⁰ | +1 | B | |
| 7 | 88 | 12 | 0 | 15 | 10 | 10 | 10 | 30 | 20 | 950 | 1400 | 0,1 | ≥ 10 ¹⁰ | +1 | B | |
| 8 | 84 | 16 | 0 | 15 | 10 | 10 | 10 | 30 | 20 | 920 | 1150 | 0,1 | ≥ 10 ¹⁰ | 0 | B | |
| 9 | 80 | 20 | 0 | 15 | 10 | 10 | 10 | 30 | 20 | 880 | 950 | 0,08 | ≥ 10 ¹⁰ | -1 | B | |
| 10 | 75 | 25 | 0 | 15 | 10 | 10 | 10 | 30 | 20 | 850 | 750 | 0,06 | ≥ 10 ¹⁰ | -1 | B | |
| 11* | 70 | 30 | 0 | 15 | 10 | 10 | 10 | 30 | 20 | 850 | 630 | 0,09 | ≥ 10 ¹⁰ | 0 | B | |
| 12* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1080 | Messung nicht möglich | | | | | |
| 13* | 96 | 4 | 0 | 0 | 0 | 5 | 20 | 35 | 40 | 1000 | 1900 | 1,4 | ≥ 10 ⁹ | +3 | C | |
| 14* | 96 | 4 | 5 | 20 | 15 | 20 | 0 | 35 | 5 | 1000 | Messung nicht möglich | | | | | |
| 15* | 96 | 4 | 0 | 15 | 15 | 20 | 25 | 20 | 5 | 950 | 2050 | 0,9 | ≥ 10 ⁹ | +2 | C | |
| 16* | 96 | 4 | 5 | 20 | 15 | 20 | 20 | 15 | 5 | 1080 | 830 | 1,2 | ≥ 10 ⁹ | 0 | B | |
| 17* | 96 | 4 | 0 | 15 | 15 | 20 | 5 | 40 | 5 | 950 | 510 | 0,9 | ≥ 10 ¹⁰ | +1 | B | |
| 18* | 96 | 4 | 5 | 40 | 10 | 10 | 5 | 20 | 10 | 1000 | 940 | 0,8 | ≥ 10 ⁹ | -2 | C | |

Aus der obenstehenden Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Proben, welche den Reduktionsinhibitor nicht enthalten, einen hohen dielektrischen Verlust und einen geringen Isolationswiderstand aufweisen, wohingegen die Spannungsabhängigkeit ihrer dielektrischen Konstante groß ist. Deshalb sind diese Proben nicht für monolithische Keramikkondensatoren einsetzbar.

Beispiel 2

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurden Rohmaterialien hergestellt und gewogen, um eine Mischung der allgemeinen Formel $u \text{ SrTiO}_3 + v \text{ PbTiO}_3 + w \text{ CaTiO}_3 + x \text{ Bi}_2\text{O}_3 + y \text{ SnO}_2 + z \text{ TiO}_2$ (worin u, v, w, x, y und z die in der untenstehenden Tabelle 2 stehenden Werte sind) herzustellen. Die resultierende Mischung wurde in einer Kugelmühle naßgemahlen und vermahlen, mittels Verdampfung getrocknet und danach kalziniert. Der kalzinierte Körper wurde trockengemahlen und gesiebt, um ein kalziniertes Pulver zu erhalten.

Als nächstes wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 Rohmaterialien für Reduktionsinhibitoren hergestellt und gewogen, um eine Mischung der chemischen Formel $10 \text{ MgO} + 15 \text{ SrO} + 10 \text{ CaO} + 15 \text{ BaO} + 10 \text{ MnO}_2 + 25 \text{ B}_2\text{O}_3 + 15 \text{ SiO}_2$ (Mol-%) herzustellen. Die resultierende Mischung wurde in einer Kugelmühle naßgemahlen und vermahlen, mittels Verdampfung getrocknet und dann vollständig unter Wärme bei 1300°C in einem Aluminiumoxid-Schmelztiegel geschmolzen. Die resultierende Schmelze wurde schnell zur Vitrifizierung abgekühlt und dann zu einem Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $1 \mu\text{m}$ gemahlen.

Das derart hergestellte kalzinierte dielektrische Pulver und der Reduktionsinhibitor wurden in den in Tabelle 2 gezeigten Verhältnissen gemischt. Unter Verwendung der derart erhaltenen Mischung wurde ein monolithischer Keramikkondensator in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, und seine elektrischen Charakteristika wurden ebenfalls in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 gezeigt, bei der die mit (*) gekennzeichneten Proben außerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung und die anderen Proben innerhalb des Umfangs derselben liegen.

Tabelle 2

| Probe Nr. | Zusammensetzung des Dielektrikums | | | | | | Titanat plus Bi Gew.- % | Reduk- tions- inhibitor Gew.-% | Brenn- tempe- ratur °C | Elektrische Charakteristika | | | | |
|--------------|---|------|------|-----|------|-----|--------------------------------------|---|-------------------------------------|---|--|---|---------|------------|
| | u SrTiO ₃ + v PbTiO ₃ + w CaTiO ₃ + x Bi ₂ O ₃ + y SnO ₂ + z TiO ₂ (Mol-%) | | | | | | | | | Dielek- trische Kon- stante ε | Dielek- trischer Ver- lust tan δ | Iso- lations- wider- stand Ω · cm | DC % | TCC JIS |
| | u | v | w | x | y | z | | | | | | | | |
| 20 | 42,2 | 28,1 | 12,4 | 4,3 | 4,4 | 8,6 | 96,0 | 4,0 | 1050 | 5200 | 0,7 | ≥ 10 ¹⁰ | -23 | D |
| 21 | 48,8 | 21,5 | 12,4 | 4,3 | 4,4 | 8,6 | 96,0 | 4,0 | 1020 | 2050 | 0,1 | ≥ 10 ¹⁰ | -7 | C |
| 22 | 43,4 | 28,6 | 15,2 | 2,8 | 2,8 | 7,2 | 96,0 | 4,0 | 1020 | 1700 | 0,3 | ≥ 10 ¹⁰ | -15 | D |
| 23 | 38,9 | 25,9 | 11,4 | 6,7 | 13,3 | 3,8 | 96,0 | 4,0 | 1000 | 1800 | 0,4 | ≥ 10 ¹⁰ | -5 | C |
| 24 | 42,2 | 28,1 | 12,4 | 4,3 | 4,4 | 8,6 | 92,0 | 8,0 | 1000 | 4200 | 0,5 | ≥ 10 ¹⁰ | -16 | C |
| 25 | 48,8 | 21,5 | 12,4 | 4,3 | 4,4 | 8,6 | 92,0 | 8,0 | 950 | 1450 | 0,05 | ≥ 10 ¹⁰ | -4 | B |
| 26 | 43,4 | 28,6 | 15,2 | 2,8 | 2,8 | 7,2 | 92,0 | 8,0 | 950 | 1100 | 0,2 | ≥ 10 ¹⁰ | -11 | B |
| 27 | 38,9 | 25,9 | 11,4 | 6,7 | 13,3 | 3,8 | 92,0 | 8,0 | 950 | 1150 | 0,2 | ≥ 10 ¹⁰ | -3 | B |
| 28 | 42,2 | 28,1 | 12,4 | 4,3 | 4,4 | 8,6 | 88,0 | 12,0 | 920 | 2850 | 0,4 | ≥ 10 ¹⁰ | -11 | B |
| 29 | 48,8 | 21,5 | 12,4 | 4,3 | 4,4 | 8,6 | 88,0 | 12,0 | 900 | 1000 | 0,1 | ≥ 10 ¹⁰ | -2 | B |
| 30 | 43,4 | 28,6 | 15,2 | 2,8 | 2,8 | 7,2 | 88,0 | 12,0 | 900 | 850 | 0,2 | ≥ 10 ¹⁰ | -8 | B |
| 31 | 38,9 | 25,9 | 11,4 | 6,7 | 13,3 | 3,8 | 88,0 | 12,0 | 900 | 900 | 0,1 | ≥ 10 ¹⁰ | -2 | B |

Wie in Tabelle 1 und Tabelle 2 gezeigt, weisen die monolithischen keramischen Kondensatorproben der vorliegenden Erfindung einen hohen Isolationswiderstand von $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ oder mehr und eine relativ hohe dielektrische Konstante mit geringer Spannungsabhängigkeit auf, während der dielektrische Verlust klein ist.

Die als Material für die Innenelektroden und die Außenelektroden in Beispiel 1 und Beispiel 2 verwendete Nickel- oder Silberpaste wurde hergestellt, indem Ethylcellulose-Firniß einen Nickel- oder Silberpulver mit einer Teilchengröße von 0,5 bis $5 \mu\text{m}$ hinzugegeben wurde, gefolgt von dem Dispergieren des resultierenden Pulvers in einem Lösemittel, wie α -Terpineol oder dergleichen. Vorzugsweise besitzen die Innenelektroden eine Dicke von 0,5 bis $5 \mu\text{m}$ und die Außenelektroden eine Dicke von 10 bis $80 \mu\text{m}$.

Beispiel 3

Das Laminat für Probe Nr. 2 in Beispiel 1 wurde bei verschiedenen Heizraten und verschiedenen Kühlraten, wie in der untenstehenden Tabelle 3 gezeigt ist, gebrannt. Die elektrischen Charakteristika der hierin erhaltenen Proben des monolithischen Keramikkondensators wurden bestimmt und in Tabelle 3 aufgeführt, wobei die

Proben mit (*) außerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung liegen und die anderen Proben innerhalb des Umfangs desselben liegen.

Tabelle 3

| Probe Nr. | Heizrate °C/min | Kühlrate °C/min | Brenn- temperatur °C | Elektrische Charakteristika | | | | |
|-----------|--------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---|---------|------------|
| | | | | Dielek- trische Konstante | Dielek- trischer Verlust | Isolations- widerstand $\Omega \cdot \text{cm}$ | DC % | TCC JIS |
| 34* | 3,3 | 3,3 | 1000 | 1200 | 3,9 | 10^8 | +2 | C |
| 35* | 10 | 3,3 | 1000 | 1550 | 3,2 | 10^8 | +1 | C |
| 36* | 15 | 3,3 | 1000 | 1600 | 2,9 | 10^8 | +3 | C |
| 37* | 17 | 3,3 | 1000 | 2350 | 2,8 | 10^8 | +2 | C |
| 38* | 18 | 3,3 | 1050 | 2500 | 3,4 | 10^8 | +3 | C |
| 39* | 8 | 10 | 1000 | 2300 | 2,9 | 10^8 | +2 | C |
| 41 | 10 | 10 | 1000 | 2000 | 0,3 | $\geq 10^{10}$ | +3 | C |
| 42 | 15 | 10 | 980 | 1900 | 0,2 | $\geq 10^{10}$ | +2 | C |
| 43 | 17 | 10 | 1050 | 1950 | 0,3 | $\geq 10^{10}$ | +3 | C |
| 44* | 18 | 10 | 1000 | 2400 | 3,6 | 10^8 | +1 | C |
| 45 | 10 | 15 | 1000 | 1870 | 0,2 | $\geq 10^{10}$ | +1 | C |
| 46 | 10 | 17 | 980 | 1900 | 0,3 | $\geq 10^{10}$ | 0 | C |

Wenn die Heizrate und die Kühlrate zu niedrig bei der Herstellung der Innenelektroden sind, werden die hergestellten Innenelektroden mit dem Ergebnis oxidiert, daß der Isolationswiderstand des Kondensators verringert ist und der dielektrische Verlust erhöht ist.

Beispiel 4

Monolithische Keramikkondensatorproben wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß eine Nickellegierungspaste mit der Zusammensetzung 10Cr-90Ni (Atom-%) als Metallpaste für die Innenelektroden anstelle der Nickelpaste von Beispiel 1 verwendet wurde. Die elektrischen Charakteristika der erhaltenen Proben wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt.

Als ein Ergebnis wurde bestätigt, daß die Nickellegierungspaste zu den gleichen Charakteristika führte, wie jene, welche die Nickelpaste hervorrief.

Neben den dielektrischen Pulvern, wie sie obenstehend veranschaulicht sind, sind ebenfalls z. B. $\text{SrTiO}_3 + \text{MgTiO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$, veranschaulicht in der JP-B-59-8923, $\text{SrTiO}_3 + \text{CaTiO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ vom offengelegten japanischen Patent Nr. 59-20908 und $\text{SrTiO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{NiO}$ in der JP-A-60-14595 1 anwendbar.

Oxide von MgO , BaO , SrO , CaO , MnO_2 , B_2O_3 und SiO_2 wurden obenstehend als Ausgangsmaterialien für Reduktionsinhibitoren verwendet. Zusätzlich zu diesen können allerdings die entsprechenden Carbonate und Hydroxide ebenfalls angewandt werden.

Nickel oder Nickellegierungen wurden als Rohmaterialien für Innenelektroden eingesetzt. Zusätzlich zu diesen können allerdings Nickel oder Nickellegierungen, zu welchen mindestens eines der Ausgangsmaterialien für dielektrische Pulver und der Ausgangsmaterialien für Innenelektroden hinzugesetzt worden ist, ebenfalls angewandt werden.

Verschiedene Zusatzstoffe, wie Manganoxid, Eisenoxid, Siliciumoxid, Glas etc., können den Materialien für den monolithischen Keramikkondensator der vorliegenden Erfindung zugegeben werden, soweit sie nicht die Charakteristika des hergestellten Kondensators beeinträchtigen.

Wenn Nickellegierungspasten verwendet werden, ist es wünschenswert, daß die anderen in der Paste vorliegenden Metalle außer Nickel so ausgewählt werden, daß sie nicht merklich die Charakteristika der herzustellenden Kondensatoren beeinträchtigen, im Vergleich zu jenen Kondensatoren, die reines Nickel beinhalten, da die Elektroleitfähigkeit und der Schmelzpunkt von Nickellegierungen häufig von der Art des zusätzlichen Metalls und der Menge davon abhängen. Demzufolge kann die Zusammensetzung der zu verwendenden Nickellegierungspaste in Abhängigkeit von der gewünschten Verwendung des herzustellenden monolithischen Keramikkondensators und der Zusammensetzungen des dielektrischen Pulvers und des zu verwendenden Reduktionsinhibitors modifiziert werden.

Die Materialien für die Außenelektroden können die gleichen sein, wie jene für Innenelektroden. Silber, Palladium, Silver-Palladium-Legierungen etc. sind ebenfalls anwendbar. In jedem Fall werden Materialien gewählt, die für die Verwendung im Laminatkeramikkondensator der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

Obgleich die Erfindung genau und mit Bezug auf spezifische Ausführungsformen derselben beschrieben worden ist, ist es für den Durchschnittsfachmann ersichtlich, daß verschiedentliche Änderungen und Modifika-

tionen hierin vorgenommen werden können, ohne vom Wesen und Umfang derselben abzuweichen.

Patentansprüche

1. Monolithischer Keramik Kondensator, umfassend:
eine Vielzahl von dielektrischen keramischen Schichten, hergestellt aus einem Keramikmaterial, umfassend Strontiumtitanat als Hauptkomponente und Wismuthoxid oder ein Oxid einer Wismuthverbindung als Nebenkomponente und enthaltend einen Reduktionsinhibitor,
und eine Vielzahl von Grundmetall-Innenelektroden, umfassend Nickel oder eine Nickellegierung.
2. Monolithischer Keramik Kondensator gemäß Anspruch 1, worin der Reduktionsinhibitor durch die allgemeine Formel:



repräsentiert wird, worin M mindestens eines von Mg, Sr, Ca und Ba ist und a, b und c $10 \leq a \leq 60, 5 \leq b \leq 20$ und $20 \leq c \leq 35$ in Mol-% genügen.

3. Monolithischer Keramik Kondensator gemäß Anspruch 2, wobei der Reduktionsinhibitor in einer Menge von etwa 4 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Keramikmaterial, vorliegt.

4. Monolithischer Keramik Kondensator gemäß Anspruch 3, wobei $35 \leq a \leq 55, 10 \leq b \leq 15$ und $25 \leq c \leq 30$ in Mol-% gilt.

5. Monolithischer Keramik Kondensator gemäß Anspruch 4, wobei der Reduktionsinhibitor in einer Menge von etwa 8 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Keramikmaterial, vorliegt.

6. Monolithischer Keramik Kondensator gemäß Anspruch 1, wobei der Reduktionsinhibitor in einer Menge von etwa 4 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Keramikmaterial, vorliegt.

7. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators, umfassend:

Herstellen dielektrischer keramischer Grün- bzw. Rohfolien;

Laminieren eines Elektrodenmaterials auf den Grünfolien;

Bilden eines Laminats der keramischen Grünfolien mit dem Elektrodenmaterial zweier benachbarter Folien, die einander nicht berühren;

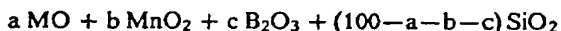
Erhitzen des resultierenden Laminats bei einer Temperatursteigerungsrate von etwa 10 bis 17°C/min;

Brennen des Laminats bei einer vorbestimmten Temperatur; und Kühlen des gebrannten Laminats.

8. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators gemäß Anspruch 7, wobei das Laminat mit einer Rate von etwa 10°C/min oder mehr gekühlt wird.

9. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators gemäß Anspruch 8, wobei die keramischen Grünfolien Strontiumtitanat als Hauptkomponente und Wismuthoxid oder ein Oxid einer Wismuthverbindung als eine Nebenkomponente beinhalten und einen Reduktionsinhibitor als einen Zusatzstoff enthalten.

10. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators gemäß Anspruch 9, worin der Reduktionsinhibitor durch die allgemeine Formel:



repräsentiert wird, worin M mindestens eines von Mg, Sr, Ca und Ba ist und a, b und c $10 \leq a \leq 60, 5 \leq b \leq 20$ und $20 \leq c \leq 35$ in Mol-% genügen.

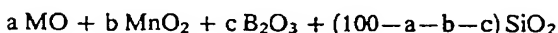
11. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators gemäß Anspruch 10, wobei das Elektrodenmaterial ein Nickel oder eine Nickellegierung umfassendes Grundmetallmaterial beinhaltet.

12. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators gemäß Anspruch 11, wobei der Reduktionsinhibitor in einer Menge von etwa 4 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Keramikmaterial, vorliegt, und worin $35 \leq a \leq 55, 10 \leq b \leq 15$ und $25 \leq c \leq 30$ in Mol-% gilt.

13. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators gemäß Anspruch 12, bei dem der Reduktionsinhibitor in einer Menge von etwa 8 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Keramikmaterial, vorliegt.

14. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators gemäß Anspruch 7, wobei die keramischen Grünfolien Strontiumtitanat als Hauptkomponente und Wismuthoxid oder ein Oxid einer Wismuthverbindung als eine Nebenkomponente beinhaltet und einen Reduktionsinhibitor als einen Zusatzstoff enthält.

15. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Keramik Kondensators gemäß Anspruch 7, wobei der Reduktionsinhibitor durch die allgemeine Formel:



repräsentiert wird, worin M mindestens eines von Mg, Sr, Ca und Ba ist und a, b und c jeweils $10 \leq a \leq 60, 5 \leq b \leq 20$ und $20 \leq c \leq 35$ in Mol-% genügen.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (uspto)